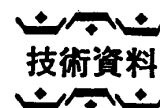


## 鉄鋼中微量不純物分析の現状



針 間 矢 宣 一\*

The Present Status of Chemical Analysis for  
Microamounts of Impurities in Iron and Steel

Sen-ichi HARIMAYA

## 1. 緒 言

近年における鋼の精錬・ casting 技術の進歩は著しく、溶銑予備処理や取鍋精錬などの新手法の導入で鋼中の不純物元素濃度を  $N+O+P+S$  で 50 wt ppm (以下, wt を略記) 程度にまで低減した高純度鋼の商業的製造が可能となつている。更にこれまでのペースで低減を続けると 21 世紀初期には、 $[C]=6$  ppm,  $[S]=1$  ppm,  $[P]=8$  ppm,  $[O]=5$  ppm,  $[N]=14$  ppm 及び  $[H]=0.2$  ppm といった非常に低いレベルにまで清浄化されると推定されている<sup>1)</sup>。このような背景から、鉄鋼材料の品質を厳密に管理していくために鉄鋼中不純物元素の分析に対しては感度及び精度の面で厳しい要求が出されるようになってきている。

鉄鋼分析は大きく化学分析と機器分析にわかれ、機器分析としては発光分光分析法、蛍光 X 線分析法が最も多く利用されている。近年、誘導結合プラズマ-発光分光分析法 (以下, ICP-AES と略記) が急速に発達し機器分析の利用比率が増大しているが、機器分析は基本的に標準試料を必要とする相対的な分析法であり、機器の精度・感度の向上にともない、基準となる化学量論的な反応に基づいた湿式化学分析法の正確かつ精密な測定法が要望され、その研究、開発がますます重要となつている。

本稿では、鉄鋼中の微量元素分析法について、湿式化学分析法を主体としてどのような分析手法が用いられ、それが現在どの程度の感度、精度を有するのかについて、本邦における現状を中心に述べる。

## 2. 鉄鋼中不純物元素と定量下限の考え方

鉄鋼中の不純物元素は表 1 のように分類できるので、その区分に従つて述べる。また、微量分析法の定量下限については、研究者あるいは定量目的によつて定義が異なつているので、ここでは日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会 (以下、化学分析分科会と略称)

表 1 鉄鋼中不純物元素の分類

区 分	元 素
主要不純物元素	C, P, S, N, O, H
トランプエレメント*1	As, Sn, Pb, Bi, Sb, Se, Te Ni, Cr, Cu, Co, 等
その他の元素	Si, Al, Mn, B

\*1 トランプエレメントとは、主にスクラップから混入する元素をいう。

で、JIS 規格の答申案を作成する場合の考え方に準拠した。すなわち、化学分析分科会で共同実験を行い、その成分分析値の空間変動係数及び含有率について、それらの対数の関係を表す回帰直線を求め、空間変動係数 20% に相当する値<sup>†1)</sup>を算出したのち、その値の妥当性を検討して決定した。詳細は化学分析分科会の委員会報告<sup>2)</sup>を参照されたい。また、引用した分析法の感度・精度は研究者の報告に従つた。

## 3. 主要不純物元素の微量分析法

## 3.1 炭素 (C) 定量法

鉄鋼生産の工程管理用として、高周波誘導加熱燃焼 (高周波燃焼と略記)-赤外線吸収法の高感度な装置が開発され、迅速性が評価されて最も活用されている。しかし、この方法は装置の校正に標準試料を用いる比較法であり、微量域の定量には各鋼種について適切な標準試料が整備されていない難点がある。

そのため、しよ糖を標準物質として標準化する方法<sup>3)4)</sup>が推奨されている。その方法を用いた実験結果<sup>5)</sup>における C 含有率と空間変動係数の関係を図 1 に示すが、定量

†1 定量下限 ( $x_g$ ) について  
空間変動係数の値から定量下限を決定するための一つの考え方  
 $x_g = 2 \times 2.576 \times s$  (信頼度 99%) ..... (1)  
ここに  $s$ : ここで表示される定量結果の含有率のゼロ値の近傍における分析精度を表す標準偏差  
この  $s$  の代わりに近似的に含有率  $x_g$  における空間標準偏差の値  $s_g$  が用いられるので、 $s_g$  を用いて求められた定量下限における空間変動係数  $\{CV(\%)\}_g$  は (2) 式で与えられる。  
$$\{CV(\%)\}_g = \frac{s_g}{x_g} \times 100 = \frac{100}{2 \times 2.576} = 19.4\%$$
 ..... (2)

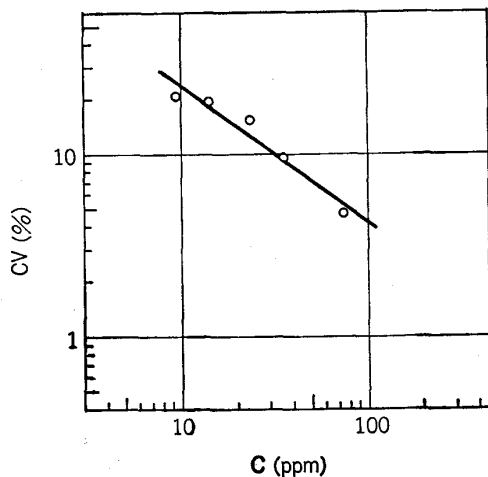
昭和 61 年 5 月 26 日受付 (Received May 26, 1986) (依頼技術資料)

\* 川鉄テクノリサーチ(株) 総合検査・分析センター 部長 (Chemical Analysis and Physical Testing Center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

表 2 モリブドリン酸・抽出分離-原子吸光法による共同実験

(単位: wt ppm)

分析所	試料番号	PL-1	PL-2	PL-3	PL-4	PL-5	PL-6	PL-7	PL-8
	鋼種	Ni 鋼	高純度鋼	Ni 鋼	Ni 鋼	Ni 鋼	低合金鋼	低合金鋼	炭素鋼
L <sub>1</sub>	1	4	12	20	30	52	57	90	
	1	5	12	20	29	52	57	93	
L <sub>2</sub>	2	4	10	19	30	52	58	90	
	1	5	12	20	28	50	58	96	
L <sub>3</sub>	1	4	11	18	32	53	58	91	
	1	4	12	20	30	52	58	94	
L <sub>4</sub>	2	4	11	17	27	49	57	87	
	1	5	12	19	29	51	57	94	
L <sub>5</sub>	1	4	10	19	25	48	55	79	
	1	4	10	17	26	48	53	84	
L <sub>6</sub>	1	4	8	16	23	48	57	84	
	1	4	9	17	26	46	58	84	
L <sub>7</sub>	2	4	10	15	25	49	55	85	
	1	5	8	17	22	48	54	88	
L <sub>8</sub>	1	5	11	19	29	52	60	91	
	1	4	10	21	29	55	61	93	
L <sub>9</sub>	1	5	13	19	26	47	58	96	
	1	5	14	19	26	47	57	95	
平均値 $\bar{X}$		1.2	4.4	10.8	18.4	27.3	49.9	57.1	89.7
範囲 R		1	1	6	6	10	9	8	17
室内標準偏差 $\hat{\sigma}_w$		0.41	0.53	0.85	1.11	1.33	1.13	0.67	2.81
室間標準偏差*		0.32	0.41	1.54	1.45	2.55	2.44	1.93	4.63
室間変動係数%		27.3	9.31	14.2	7.88	9.34	4.89	3.38	5.16

\*  $\sqrt{\hat{\sigma}_b^2 + \hat{\sigma}_w^2/2}$ 

C: 高周波燃焼-赤外線吸収法

図 1 成分含有率と室間変動係数の関係

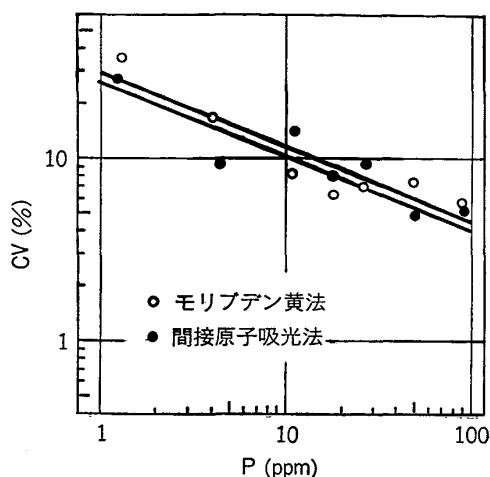
下限は 10 ppm 程度である。しかし、その後各事業所の自発研究を促し、後述する試料表面の汚染や助燃剤などの問題が明らかになり、種々の改良が行われたので現在における精度は更に向上しているものと推定される。

標準試料による校正を必要としない方法として、非水溶媒滴定法を用いた吉森らによる一連の報告<sup>3)6)~8)</sup>があり、高純度鋼及びステンレス鋼中 10~25 ppm の C を電量光度滴定法<sup>7)</sup>で標準偏差 0.4~1.5 ppm と精度良く定量した。

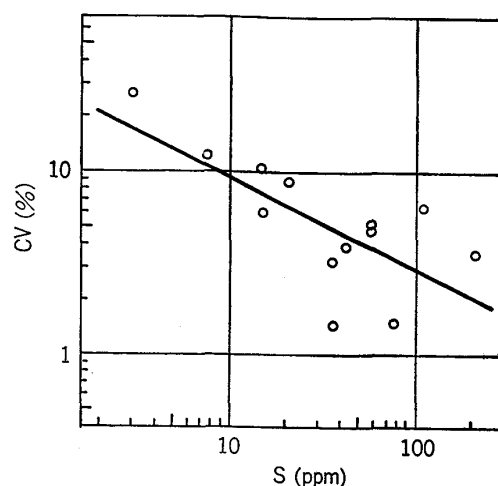
また、燃焼法では C の完全な抽出が困難な試料、及び燃焼法におけるボートや助燃剤に起因する空試験値などばらつきの要因を低減させる特長をもつた湿式分解法が提案<sup>8)</sup>され、高純度鉄中 10~25 ppm の C を標準偏差 0.1~0.7 ppm と優れた精度で定量した。この方法は分析所要時間が 50~140 min と長時間を要するため、日常分析には適用困難であるが、微量炭素標準試料の標準値決定に優れた方法である。

微量 C の定量では、試料の表面汚染が重大な誤差要因となる。有機溶媒による超音波洗浄のみでは除去できず、電解研磨<sup>4)</sup>、硝酸洗浄<sup>5)</sup>、過酸化水素-ふつ化水素酸洗浄<sup>9)</sup>などが用いられている。また、試料の燃焼前に 430°C 前後の低温部で加熱して、あらかじめ汚染物を除去する方法も提案<sup>9)</sup>された。その他、磁器ボート、るつぽ、助燃剤や酸素の空試験値の低減<sup>6)</sup>、助燃剤の選択も重要な課題であり、助燃剤にははず、銅が一般的に使用され、ステンレス鋼や耐熱鋼には高純度鉄を併用することがある。なお高周波燃焼-赤外線吸収法でタングステンを助燃剤に用いた場合、燃焼残渣中に鉄とタングステンの合金が生成し、その合金中に C が残留することが報告<sup>5)</sup>されている。C 含有量が低くなるほど生成合金量が多くなる傾向があり、微量 C の定量にはタングステンは用いられない。

また、助燃剤は試料と同様に表面洗浄して用いなければならないことはいうまでもない。



P: モリブデン黄吸光度法及び間接原子吸光法  
図 2 成分含有率と室間変動係数の関係



S: 還元蒸留-メチレン青吸光度法  
図 3 成分含有率と室間変動係数の関係

### 3.2 りん (P) 定量法

鉄鋼中 P 定量法は、古くからモリブデン酸塩と反応して生成するヘテロポリ酸を利用する方法が用いられているが、微量域の定量も同じ反応系が利用された。

現在広く用いられているのは、モリブドリン酸錯体を酢酸イソブチルで抽出して鉄などと分離する方法<sup>10)</sup>であり、次の三つの測定手法が適用されている。

(1) 分離した酢酸イソブチル層の水分を除去した後、モリブデン黄の呈色を光度計の波長 310 nm で吸光度を測定する方法

(2) 酢酸イソブチル層に塩化すず (II) 溶液を加えて、モリブデン青に還元逆抽出して波長 940 nm の吸光度を測定する方法

(3) 分離した酢酸イソブチル層を原子吸光度計の酸化二窒素・アセチレンフラーム中に噴霧して、モリブデンの吸光度を測定する間接原子吸光法

このうち間接原子吸光法の共同実験結果を表 2 に示し、モリブデン黄吸光度法と間接原子吸光法の実験結果における P 含有率と室間変動係数の関係を図 2 に示した。

間接原子吸光法は、現在改正中の JIS G 1257 鉄及び鋼の原子吸光分析法に規定されるが、JIS 法としての定量下限は図 2 の結果から 3 ppm となり、鋼中 10 ppm 水準における標準偏差は、室内 0.7 ppm、室間 1.0 ppm と精度良く優れた方法である。

しかし、鋼中にニオブ、チタン、バナジウム、ジルコニウムなど P と強固な結合をする元素が共存する場合には、それら元素の妨害があつて、前記した方法は適用困難であつたが、強酸性で抽出して、それら共存元素が影響しないモリブデン青吸光度法が提案<sup>12)</sup>されている。

1 ppm 以下の P を定量する方法としては、4-メチル-2-ペンタノンで除鉄した後、 $\text{PO}_4^{3-}$  を活性アルミナに吸着させて濃縮し、前記(2)法とフローインジェクション

法を組み合わせ、定量下限 0.2 ppm を得た報告<sup>11)</sup>がある。

また、試料分解に王水を用いた場合、反応が急激なため一部の P が揮散して低値を示すという報告<sup>13)</sup>もある。

### 3.3 硫黄 (S) 定量法

C 定量法と同様、工程管理として高周波燃焼-赤外線吸収法が最も活用されている。S の燃焼法は  $\text{SO}_2$  分子による赤外線の吸収を利用しているため、試料燃焼時における温度と時間、助燃剤の種類と添加量及び鋼種や試料の C 含有率などによつて、試料の燃焼状況が変化して  $\text{SO}_2$  の発生率や、燃焼ダストの生成状態が異なり、そのダストの触媒作用が  $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  の平衡関係を左右して  $\text{SO}_2$  の回収率が変動するなど、定量精度への影響<sup>14)</sup>が比較的大きく、微量定量法としての正確さにやや難点がある。燃焼法は S 含有率 0.003 wt% 以上の試料で迅速な測定を必要とする日常管理用の補助的な方法であるといえる。

新しい方法として、ヨードメトリーによる電量滴定法と燃焼法を組み合わせた手法<sup>15)</sup>が研究され、良好な精度が得られている。

湿式化学分析法として、JIS 法に規定されている還元蒸留・メチレン青吸光度法は、化学分析分科会に硫黄定量法検討小委員会を設置して共同研究した方法であり、3 ppm 程度まで定量可能 [図 3] で広く活用されている。しかし、メチレン青の呈色反応が化学量論的でない<sup>17)</sup>、使用する装置及び試薬によつて再現性の良い値が得られる条件を選定し、その条件を厳守する必要がある。

更に、メチレン青吸光度法に溶媒抽出法を併用し 5 ppm 未満の試料に適用するためメチレン青呈色錯体をニトロベンゼンで抽出する方法<sup>18)</sup>と呈色溶液に過塩素酸を共存させ 1-2-ジクロロエタンで抽出する方法<sup>19)</sup>があり、0.5~5 ppm の試料に適用できる。定量精度は 2

ppm 水準で室内標準偏差 0.055ppm と報告<sup>19)</sup>されている。

また、試料の分解と還元剤を兼用できる鉄(II)-強りん酸を用い、発生した硫化水素を水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、S<sup>2-</sup>の232nmにおける吸収を直接測定する方法があり<sup>20)</sup>、4~9ppmの試料で標準偏差0.2~0.5ppmの高精度で定量している。更に、同じ還元剤を用いた方法に定電位電量法が適用され、2~5ppmの試料が標準偏差0.4ppmで定量された<sup>21)</sup>。

3.4 窒素(N)定量法

N定量法は融解法と湿式法に大別される。融解法は不活性ガス搬送-熱伝導度法<sup>22)</sup>が、湿式法と比較して迅速であり、再現精度に優れていることから広く活用されている。しかし、熔融金属のN溶解度は一般に大きく、高温で融解しても完全なNの抽出が困難であると共に、クロム、チタンなど合金成分の影響に関する検討が不十分であり分析試料と組成の類似した数種の標準試料を用いて検量線を作成することで、それらの影響を緩和して使用されている。そのため、標準試料の選択、金属のN溶解度、試料の融解温度など注意すべき点が多く、微量域の定量法としては、今後の研究により改善すべき課題のある方法と考える。

一方、湿式法としてビスピラゾン吸光光度法及びインドフェノール法がJIS<sup>22)</sup>に規定されているが、定量下限は数ppm程度である。微量域の定量には、ビスピラゾン法で得られた赤紫色の錯体を四塩化炭素で抽出する方法<sup>23)</sup>、インドフェノール型色素を形成させ、塩化ナトリウム共存でイソブチルアルコールに抽出する方法<sup>24)</sup>が提案されている。前者の方法<sup>23)</sup>は、1~10ppmの範囲に適用でき、3ppm水準で標準偏差0.4ppmである。

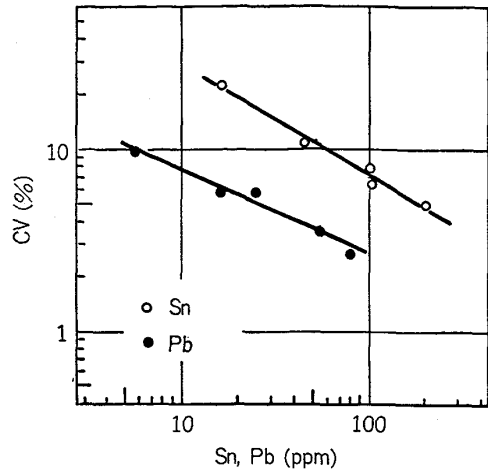
Nの湿式法は、試料の溶解操作、Nを鉄などのマトリックスから分離する蒸留操作における誤差要因が多く、定量精度が悪くなるため、これらの要因を解決することが微量定量における最大の要点となる。すなわち、空試験値の安定化、蒸留操作によるNの回収率等に留意すべきである。

4. トランプ元素の微量分析法

4.1 水素化物発生-原子吸光法

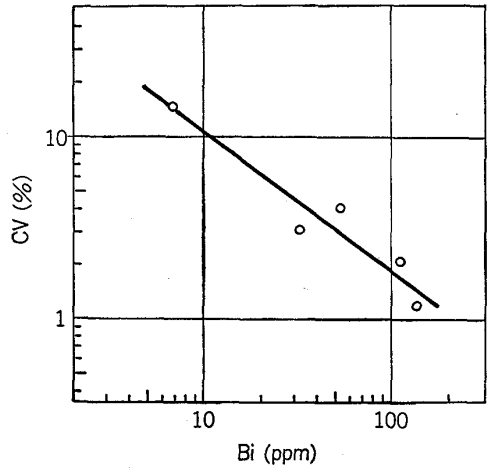
鉄鋼中の不純物元素として結晶粒界や異相界面などに偏析しやすく、鋼の脆化の原因となるAs, Sn, Sb, Bi, Se及びTeの微量域の定量には、水素化物として分離後原子吸光法で測定する方法が適用された<sup>25)~28)</sup>。試料を適切な酸で分解後、一定量を分取し、塩酸酸性溶液に水素化ほう素ナトリウムを加えて水素化物を発生させ、アルゴンをキャリアーとして原子化セルに導入して原子吸光測定を行う方法である。

この方法は、マトリックスである鉄、ニッケル、銅な



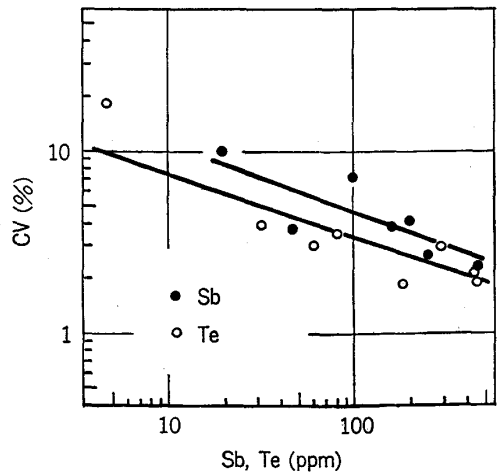
Sn, Pb: よう化物錯体-TOPO・4-メチル-2-ペンタノン抽出分離-原子吸光法

図 4 成分含有率と室間変動係数の関係



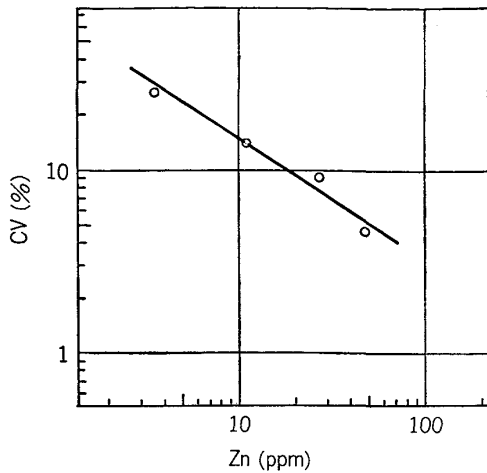
Bi: よう化物錯体-TOPO・4-メチル-2-ペンタノン抽出分離-原子吸光法

図 5 成分含有率と室間変動係数の関係



Sb, Te: よう化物錯体-TOPO・4-メチル-2-ペンタノン抽出分離-原子吸光法

図 6 成分含有率と室間変動係数の関係



Zn: よう化テトラ-n-ヘキシルアンモニウム・4-メチル-2-ペンタノン抽出分離-原子吸光法  
 図 7 成分含有率と室間変動係数の関係

どの遷移金属元素による干渉や酸濃度の影響が大きい  
 が、検量線作成に鉄を共存させる<sup>25)~27)</sup>、酒石酸、リン  
 ゴ酸などの有機酸<sup>25)</sup>、EDTA<sup>26)</sup>、チオ尿素<sup>27)</sup>または酢酸  
 塩緩衝液による弱酸性領域による反応系<sup>28)</sup>などが干渉抑  
 制に用いられた。検出限界 (ppm) は、As 0.2, Bi 0.1,  
 Sb 0.3, Se 及び Te 0.2 と高感度を得られる。また、  
 操作も簡便でフローインジェクション法と組み合わせた  
 報告<sup>27)</sup>もあり、優れた方法である。

#### 4.2 よう化物抽出分離-原子吸光法

よう化物錯体として抽出される Sn, Pb, Bi, Sb 及び  
 Te を TOPO (トリ-n-オクチルホスフィンオキサド)  
 ・4-メチル-2-ペンタノンで抽出分離し、有機層をフ  
 レーム中に噴霧して原子吸光測定する方法<sup>29)</sup>が、化学分  
 析分科会において JIS 化の方針で共同実験された<sup>30)</sup>。  
 それらの実験結果における室間変動係数と含有率の関  
 係を図4~図6に示した。この結果から定量下限 (ppm)  
 は、Sn 20, Pb 5, Bi 5, Sb 15 及び Te 5 が採用され  
 た。

この方法とインジェクション法を組み合わせた方法が  
 実験され、Sn 2 ppm, Pb, Bi, Sb 及び Te は 1 ppm  
 まで定量下限が拡大されると共に、各元素の同時抽出分  
 離を可能とした<sup>31)</sup>。

また、よう化物系抽出法として、よう化テトラ-n-ヘ  
 キシルアンモニウム・4-メチル-2-ペンタノン抽出法<sup>32)</sup>が  
 Zn 定量に適用され<sup>33)</sup>、その共同実験の解析結果を図7  
 に示した。定量下限は 5 ppm である。

#### 4.3 マトリックス元素分離法 (鉄分離法)

高純度鉄中の Mn, Ni, Cr, Cu, Co, Bi, Zn, Ca 及  
 び Mg の定量に鉄分離法が用いられた。7.5 N 塩酸酸  
 性溶液から 4-メチル-2-ペンタノンで鉄などを抽出分離  
 した後、原子吸光測定する方法で、鉄のバックグラウンド  
 吸収の影響を防ぐと共に、濃縮の効果があり、更に多元  
 素を同じ溶液から定量できるメリットもある。

4-メチル-2-ペンタノン抽出法による高純度鉄中各元  
 素の抽出挙動については文献<sup>34)</sup>に詳述されている。

Cu, Zn などの元素は、一部抽出されるので、有機層  
 の洗浄を繰り返すことが要点であり、回収率の確認  
 が必要である。

化学分析分科会での実験結果では、定量下限 (ppm)  
 は Ni 2, Cu 5, Co 15 であつた。

#### 4.4 黒鉛炉原子吸光法

鉄鋼試料を対象とした溶液-黒鉛炉原子吸光法は、  
 Al<sup>35)</sup>、Sn<sup>36)</sup>の定量に使用されたが、本邦における報告  
 は比較的少ない。この方法はフレーム原子吸光法と比較  
 して、2~3桁感度が高く、極微量分析法に最も適して  
 いると考えられているが、鉄鋼試料への利用度が低い。  
 その理由としては、黒鉛炉の寿命が比較的短く、干  
 渉作用が大きく特に鉄鋼試料のマトリックスによるバ  
 ックグラウンドの補正など、精度の高い測定を行い難いこ  
 とがあげられる。しかし、それらの欠点を補うため黒鉛  
 炉のパイログラファイト化や加熱方式など種々の改良が  
 行われており、極微量定量法として今後の研究が期待さ  
 れる。その一つとして耐熱合金中の Sn<sup>37)</sup>、Te 及び Ga  
 の定量<sup>38)</sup>に用いられた黒鉛板 (L'vov Platform)<sup>39)</sup>の利  
 用は、前記した問題点解決に優れた方法であろう。

また、固体試料を直接黒鉛炉中に挿入して原子化する  
 方法が報告<sup>40)~42)</sup>されている。この方法は分析試料と組  
 成の類似した標準試料で検量線を作成する場合が多く、  
 さらには分析精度にやや難点があるが、試料の前処理が  
 不要であり、空試験値の低減などの長所を有し、また高  
 感度 (検出限界 0.1 ppm 未満) であつて極微量定量法  
 として今後の発展が望まれる。黒鉛炉法に関しては、総  
 説<sup>43)</sup>、成書<sup>44)</sup>を参照されたい。

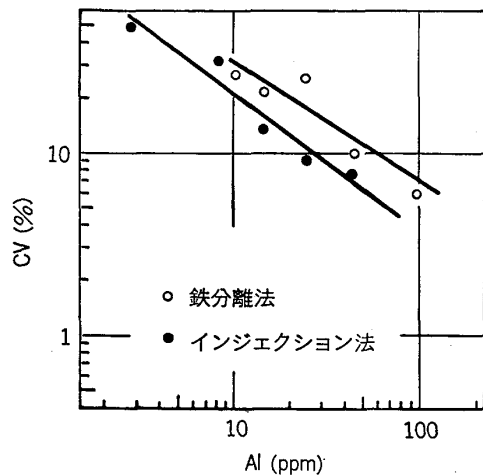
### 5. その他の元素の微量分析法

#### 5.1 けい素 (Si) 定量法

地殻構成成分として多量存在する元素を定量する際  
 には、一般的に空試験値の安定化が困難であり、微量定  
 量には細心の注意を要するが、Si の定量もその一つであ  
 る。

強硫酸酸性の試料溶液にふつ化水素酸を加え、発生し  
 たふつ化けい素を酸素をキャリアーとして分離し、ほう  
 酸溶液に吸収後、モリブデン黄吸光度法で定量する方  
 法<sup>45)</sup>があり、検出限界 0.9 ppm/0.2 g, 6 ppm の試料で  
 変動係数 6.4% である。また、前記同様ふつ化けい素  
 として分離した後、ICP-AES で測定<sup>46)</sup>し、定量下限 1  
 ppm, 5 ppm での標準偏差が 0.3 ppm であつた。

また、試料の硫酸溶液でモリブドけい酸を生成させ、  
 同時に生成される P 及び As のモリブデン酸錯体を酢酸  
 イソブチル・n-ブタノール・酢酸イソアミルの混合溶  
 媒 (1+1+2) で抽出除去した後、酢酸イソブチル・n-  
 ブタノール (1+1) の溶媒でモリブドけい酸を抽出し、



Al: インジェクション-原子吸光法及び鉄分離-原子吸光法  
図 8 成分含有率と空間変動係数の関係

溶媒中のモリブデンを原子吸光測定する方法<sup>47)</sup>がある。

### 5.2 アルミニウム (Al) 定量法

高純度鋼中 Al の定量に、試料の濃厚溶液 (4 g/50 ml) を用いるインジェクション法<sup>48)</sup>が実験された<sup>49)</sup>。

また、前節で述べた鉄分離-原子吸光法による方法が実験された<sup>50)</sup>。両方法の空間変動係数と含有率の関係を図 8 に示す。両方法とも定量下限は、ほぼ 10 ppm 程度である。また、4.4 で述べた溶液-黒鉛炉法<sup>51)</sup>における定量下限は 2 ppm で、感度はフレイム-原子吸光法の約 10 倍である。鉄鋼中の Al 定量法は、その存在形態の影響、空試験値の安定化などの研究が望まれる。

### 5.3 ほう素 (B) 定量法

B は極微量の存在でも、鋼の特性への影響が大きい元素であり、古くからほう酸メチル蒸留分離法が利用されているが、長時間を要する難点があった。細谷ら<sup>51)</sup>は蒸留分離法の迅速化と ICP-AES を組み合わせた方法を開発し、検出限界 0.07 ppm、再現精度は 9 ppm 水準で標準偏差 0.34 ppm であった。また、試料を硫酸-りん酸の混酸で分解後、B を 2-エチル-1,3-ヘキサジオール・クロロホルムで抽出分離し、クルクミン・酢酸と硫酸-酢酸の混酸で脱水発色させる方法<sup>52)</sup>が研究され、定量下限は 0.25 ppm、0.25~3.3 ppm の試料で標準偏差 0.06 ppm と精度の良い方法である。

## 6. ICP-AES

近年、各所で積極的に導入されている ICP-AES は、検出感度が高く、検量線の直線範囲も広く、多元素同時分析が可能であり、更には希土類元素や難解離性元素の定量にも適用できる利点などから、急速に普及し、鉄鋼各社の共同研究によって JIS 化が検討されている。

共同実験<sup>53)</sup>による本法の定量範囲、検出限界及び BEC 値を表 3 に示した。

ICP-AES は湿式化学分析の範ちゆうとはいえない

表 3 ICP-AES の適用範囲、検出限界及び BEC 値

元 素	適 用 範 囲* (wt%)	検 出 限 界 (wt ppm)	BEC (%)
Si	0.002~0.60	12.4	0.063
Mn	0.023~1.89	1.9	0.0104
P	0.004~0.12	9.2	0.043
Ni	0.009~4.10	5.1	0.035
Cr	0.014~3.08	6.5	0.040
Mo	0.002~1.21	10.6	0.053
Cu	0.019~0.48	1.3	0.012
V	0.004~0.40	3.1	0.013
Co	0.012~0.17	3.7	0.022
Ti	0.008~0.28	0.3	0.0027
Al	0.006~0.09	4.6	0.029

\* 共同実験に使用した試料の濃度範囲を示す

が、最近の装置の進歩に伴って、あたかも原子吸光法に置き代わるような意見が散見される。しかし、分析法は分析目的に応じて開発されるものであり、発光現象も発光現象もその特長を生かして活用すべきであつて、その特長を生かし得るかどうかは分析技術者の化学的知見の有無にかかっているといえよう。

## 7. 今後の微量分析の方向

湿式化学分析法を主体に述べてきたが、ほとんどの分析法が高感度化、高精度化、高速化、高能率化を指向した測定機器を取り入れた分析法となりつつある。

今後はこれら原子吸光法、吸光度法及び ICP-AES を含め、前説で述べたようにそれぞれの機器の特長を生かしながら、化学的な前処理技術、すなわち、溶媒抽出、蒸留、イオン交換及びクロマトグラフなどの各種分離法との組合せによる極微量域への拡大をはかる研究が活発に進められるが、各種測定機器の取入れによる分析操作の安直な簡便化傾向などによつて、湿式化学分析の基本、すなわち溶液論、反応論などの化学的素養を有する熟練者の減少が進行し、憂うべき状態が生じつつある。そのため分析技術者の質的向上をはかると共に、基礎技術の伝承保全を行う機関、委員会などの運営に力を入れ、その指導を含めて化学的判断力を有する技術者の養成を真剣に考え、将来の技術的發展に備えなければならないと考える。

## 文 献

- 1) 雀部 実: 第 90・91 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p.53
- 2) 岸高 寿: 鉄と鋼, 66 (1980), p.1206
- 3) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, 26 (1977), p.275
- 4) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p.552
- 5) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1695 (1983)
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, 32 (1983), p.110
- 7) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, 32 (1983), p.547
- 8) 吉森孝良, 谷内俊彦, 石和浩次, 上村 豊, 九津見啓之: 日本金属学会誌, 49 (1985), p.144
- 9) 猪熊康夫, 落合 崇, 蔵保浩文: 鉄と鋼,

- 71 (1985), p.1670
- 10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1725 (1983)
  - 11) 剣持孝子, 吉川裕泰, 高野陽造: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1039
  - 12) 猪熊康夫, 蔵保浩文: 分析化学, 34 (1985), p.170
  - 13) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1886 (1985)
  - 14) 針間矢宣一, 内山弘一: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1096
  - 15) 吉川裕泰, 岩田英夫, 有賀史朗, 高橋隆昌: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1036
  - 16) JIS G 1215-1982
  - 17) L. GUSTAFSSON: *Talanta*, 4 (1960), p.277
  - 18) 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 諸岡鍊平: 鉄と鋼, 67 (1981), p.2724
  - 19) 大沼 明: 分析化学, 29 (1980), T 29
  - 20) 小野昭紘, 大槻 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p.333
  - 21) 吉森孝良, 久留須一彦: 分析化学, 34 (1985), p.324
  - 22) JIS G 1228-1980
  - 23) 川村和郎, 渡辺四郎, 大坪孝至, 後藤俊助: 富士鉄技報, 17 (1968), p.37
  - 24) 神森大彦, 檜山泰夫, 堀田 涉: 日本金属学会誌, 29 (1965), p.126
  - 25) 仰木国隆, 土屋武久, 坂田 繁, 松永普一: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1042
  - 26) 広瀬文雄, 小林 剛, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, 34 (1985), p.67
  - 27) 松原一夫, 諸岡鍊平, 谷口政行: 鉄と鋼, 71 (1985), S 409
  - 28) 田尾博明, 宮崎 章, 番匠賢治: 分析化学, 34 (1985), p.188
  - 29) K. E. BURKE: *Analyst*, 97 (1972), p.19
  - 30) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1737 (1984), CA-1813 (1984), CA-1812 (1984), CA-1877 (1985), CA-1875 (1985)
  - 31) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1689 (1983)
  - 32) W. J. MAEEK, G. L. BOOMAN, M. E. KUSSY and J. E. REIN: *Anal. Chem.*, 33 (1961), p.1775
  - 33) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1013 (1974), CA-1754 (1984)
  - 34) 神森大彦, 高張友夫, 坂東昭次: 分析化学, 16 (1967), p.826
  - 35) 森山和子, 合田明弘, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 64 (1978), p.1424
  - 36) 小林 剛, 井出邦和, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 46 (1982), p.602
  - 37) 小林 剛, 鯨井 修, 広瀬文雄, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 48 (1984), p.542
  - 38) 小林 剛, 広瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 49 (1985), p.656
  - 39) B. V. L'vov: *Spectrochim. Acta*, 33B (1978), p.153
  - 40) 広川吉之助, 高田九二雄: 分析化学, 29 (1980), p.675
  - 41) 合田明弘, 森山和子, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 66 (1980), S 394
  - 42) K. TAKADA and K. HIROKAWA: *Talanta*, 29 (1982), p.849
  - 43) F. J. LANGMYHR: *Analyst*, 104 (1974), p.993
  - 44) フェーネス原子吸光分析 (高橋 務, 大道寺英弘編) (1984) [学会出版センター]
  - 45) 武山主郎, 細谷 稔: 分析化学, 33 (1984) p.80
  - 46) 岡野三治, 吉岡 豊: 石橋耀一: 鉄と鋼, 72 (1986), S 408
  - 47) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1515 (1980)
  - 48) E. SEBASTIAN, K. OHLES, G. RIEMER: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 264 (1973), p.105
  - 49) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1637 (1982)
  - 50) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会, CA-1709 (1983)
  - 51) 細谷 稔, 戸沢浩一, 高田九二雄, 広川吉之助: 分析化学, 第 34 年会講演要旨集 (1985), p.792
  - 52) 針間矢宣一, 内山弘一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1041
  - 53) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会, ICP-WG-124 (1985)